

Mercury removed from incinerated waste by combination with sulfur and filtration above dew point temperature of pyrolysis gases

Patent number: DE19936930
Publication date: 2001-02-08
Inventor: FICHTEL KONRAD (DE)
Applicant: FTU GMBH FORSCHUNG UND ENTWICK (DE)
Classification:
- **international:** B01D53/64; B01D53/02; B01D53/81
- **european:** F23J15/00F; B01D53/64
Application number: DE19991036930 19990805
Priority number(s): DE19991039382 19990819

Abstract of DE19936930

In a process to recover mercury from hot pyrolysis gases arising from power generation or the incineration of waste, substances are introduced to the hot gases which form a non-volatile compound with mercury which is removed by e.g. a woven Teflon (RTM) filter. The substances forming solid compounds with mercury are sulfur, sulfur doped with active carbon, furnace coke, bentonite, zeolite, trasee and/or brick powder, sulfur-yielding substances such as sodium thiosulfate, sulfuric acid, hydrofluoric acid and hydrochloric acid. The process employs sulfur in fine powdered form of grain size preferably 90% more than 20 micro m, and heated to the range preferably 120 to 130 degrees C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 36 930 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
B 01 D 53/64
B 01 D 53/02
B 01 D 53/81

②① Aktenzeichen: 199 36 930.5
②② Anmeldetag: 5. 8. 1999
④③ Offenlegungstag: 8. 2. 2001

DE 199 36 930 A 1

⑦① Anmelder:
FTU GmbH Forschung und Entwicklung im
Umweltschutz, 82319 Starnberg, DE

⑥① Zusatz in: 199 39 382.6

⑦② Erfinder:
Fichtel, Konrad, Dr., 82319 Starnberg, DE

⑥⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE	43 33 039 C2
DE	197 31 639 A1
GB	21 22 916 A
US	48 95 708
US	47 86 483
US	47 64 219
US	43 38 288
US	41 01 631
WO	94 22 563 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur Abtrennung von Quecksilber aus heißen Pyrolysegasen

⑤⑦ Zur Abscheidung von metallischem Quecksilber aus heißen Pyrolysegasen von Abfallstoffen werden Quecksilber-bindende Stoffe in das Pyrolysegas eingebracht, die feste Quecksilberverbindungen liefern. Diese werden an Feinstaubfiltern abgeschieden. Zu den Quecksilber-bindenden Stoffen zählen Schwefel, mit Schwefel dotierte Aktivkohlen, Herdofenkokse, Bentonite, Zeolithe, Trasse und/oder Ziegelmehle, Schwefel-abgebenden Stoffe, wie Natriumthiosulfat, sowie Schwefelsäure, Flußsäure und Salzsäure. Die gebildeten Feststoffe werden an Feinstaubfiltern abgeschieden.

DE 199 36 930 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Abscheidung von metallischem Quecksilber aus heißen Pyrolysegasen von Abfallstoffen.

Bei der Pyrolyse von Abfallstoffen, hauptsächlich von Hausmüll, entsteht bei der Entgasung ein Pyrolysegas, das neben den Pyrolyseprodukten der Inhaltstoffe der Abfälle noch anorganische Schadstoffe und auch Quecksilber enthält. So entstehen bei der Pyrolyse von Hausmüll bei 500°C als Pyrolyseprodukte Methan, Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Kohlendioxid und verschiedene Kohlenwasserstoffe. Weiterhin werden noch Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid gebildet. Außerdem wird das in den Abfällen vorhandene Quecksilber freigesetzt und erscheint im Pyrolysegas, das reduzierend wirkt, als nullwertiges Quecksilber bzw. als metallisches Quecksilber, (Hg(0)).

Bei der Verwendung des Pyrolysegases in den Kraftwerksfeuerungen stört jedoch dieses Quecksilber erheblich, da die Abgasreinigungsanlagen der Kohle- und Braunkohlekraftwerke nicht auf die Abscheidung von Quecksilber eingerichtet sind. Dies bedeutet, daß das über das Pyrolysegas eingebrachte Quecksilber zu einem erheblichen Anteil emittiert wird, und damit die für Quecksilber geltenden Grenzwerte nicht eingehalten werden können.

Bei durchoxidierten Gasen aus Abfallverbrennungsanlagen sind inzwischen Verfahren entwickelt worden, das freigesetzte Quecksilber abzuscheiden. Dies kann, wenn Quecksilber in ionogener Form vorliegt, in der Abgaswäsche erfolgen. Wird die Trockensorption angewandt, dann gibt es die Möglichkeit der Abscheidung von Quecksilber über Aktivkohle, Herdofenkoks oder Zeolithe. Metallisches Quecksilber kann mit geschwefelten Aktivkohlen oder Zeolithen abgeschieden werden. Dies ist möglich, da Schwefel in einem sauerstoffhaltigen Gas als Oxidationsmittel wirkt.

Im Falle der Pyrolyseabgase liegt nun ein reduzierendes System vor, das die Abscheidung von metallischem Quecksilber erheblich erschwert. Die reduzierenden Bestandteile des Gases sind CO und Wasserstoff, die Hauptkomponenten des Pyrolysegases. Hinzu kommt noch die hohe Temperatur des Pyrolysegases, die ebenfalls bei der Abscheidung von metallischem Quecksilber erhebliche Probleme bereitet. Vom chemischen Standpunkt ist davon auszugehen, daß Schwefel zu Schwefelwasserstoff reduziert wird und damit die Abscheidung des metallischen Quecksilbers nicht möglich ist.

Es besteht daher die Aufgabe, Quecksilber aus heißen Pyrolysegasen, die reduzierend wirkende Stoffe aufweisen, und auch noch einen erheblichen Wasserdampfgehalt haben, oberhalb des Taupunktes des Pyrolysegases sicher, zuverlässig und in wirtschaftlichem Rahmen abzuscheiden.

Gelöst wird diese Aufgabe durch das erfindungsgemäße Verfahren nach Anspruch 1 und eine Vorrichtung nach Anspruch 16, 17 und 18. Zur Abtrennung von metallischem Quecksilber aus heißen Pyrolysegasen von Abfallstoffen kann zuerst das Pyrolysegas aus der Pyrolysevorrichtung entstaubt werden. Dann werden dem staubhaltigen oder entstaubten Pyrolysegas Stoffe zugesetzt, die mit dem metallischen Quecksilber unter Bildung fester Stoffe reagieren. Diese werden an einem Feinstaubfilter abgeschieden. Eingesetzt werden Schwefel, Kombinationen von Schwefel mit anorganischen Stoffen, Schwefel-abgebende Substanzen, mit Schwefel dotierte Aktivkohlen, Herdofenkoks, Zeolithe, Bentonite, Trasse, Ziegelmehl, Kieselgur und/oder Aluminiumoxide oder Schwefel und die Aktivkohlen und die anorganischen Stoffe für sich allein. Weiterhin werden Schwefelsäure, Fluorwasserstoff und/oder Chlorwasserstoff

als Gas oder Flüssigkeit das Pyrolysegas eingebracht, mit dem Pyrolysegas vermischt und mit dem metallischen Quecksilber zur Reaktion gebracht und die entstehenden festen Reaktionsprodukte an Heißgasfiltern, die Temperaturen oberhalb 250 bis 600°C widerstehen, abgeschieden. Wird die Temperatur des Pyrolysegases unter 250°C abgesenkt, dann kann auch ein Gewebefilter, z. B. ein Teflonfilter, eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht also darin, das metallische Quecksilber mit Schwefel zu oxidieren und das entstehende feste Quecksilbersulfid an Filtern abzuscheiden. Die ebenfalls beanspruchte Schwefelsäure, HF und HCl haben die gleiche Aufgabe, metallisches Quecksilber in eine Festsubstanz, die abscheidbar ist, zu überführen. In diesem Fall handelt es sich dann um Quecksilbersulfat, HgF_2 und HgCl_2 .

Zweckmäßig wird Schwefel hierbei in feinpulvriger Form eingesetzt. Geeignet ist z. B. ein feinverteilter Schwefel mit einer Korngröße von 90% < 40 µm.

Der Schwefel kann für sich allein oder auch in Kombination mit feinpulvrigen anorganischen Stoffen eingebracht werden. Hierbei hat es sich bewährt, wenn eine Kombination aus Schwefel mit anorganischen Stoffen eingesetzt wird, bei der der Schwefel bei Temperaturen oberhalb 119°C auf die anorganischen Stoffe aufgeschmolzen oder aufgesintert wurde. Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß die geringen Schwefelmengen ausreichend mit dem Pyrolysegas durchmischt werden können und die anorganischen Stoffe die Abscheidung der gebildeten Reaktionsprodukte an den Heißgas- oder Gewebefiltern erleichtern.

Hierbei kann der Gehalt von Schwefel auf den anorganischen Stoffen im weiten Bereich von 1 bis 60 Gew.-% schwanken. Vorzugsweise werden hierbei Kombinationen von Schwefel mit anorganischen Stoffen verwendet, die einen Schwefelgehalt von 10 bis 30 Gew.-% aufweisen.

Eine andere erfindungsgemäße Ausführung besteht darin, daß mit Schwefel dotierte Aktivkohlen, Herdofenkoks, Zeolithe, Bentonite, Trasse, anorganische Feinstäube und/oder Ziegelmehl, die einen Schwefelgehalt von 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% aufweisen, in das Pyrolysegas eingebracht werden.

Hierbei kann auch so vorgegangen werden, daß Schwefel und Aktivkohle getrennt voneinander oder als Gemisch in das Pyrolysegas eingebracht werden. Auch in diesem Fall erleichtern die feinpulvrigen Zusätze die Abscheidung der entstehenden festen Reaktionsprodukte des Schwefels mit Quecksilber erheblich.

Anstelle von Schwefel können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren auch schwefelabgebende Substanzen eingebracht werden. Es handelt sich hierbei um Substanzen, die bei den Temperaturen des Pyrolysegases den Schwefel elementar abgeben. Bevorzugt werden hierbei Natriumtetrasulfid und Natriumsulfat eingesetzt. In diesem Falle wird durch die Zersetzung der Substanzen der Schwefel sehr feinteilig abgeschieden und erleichtert damit die Reaktion mit Quecksilber. Auch hier ist die Verwendung der o. a. Filterhilfsmittel förderlich.

Die angegebenen Quecksilber-bindenden Stoffe können auch zusammen oder getrennt mit basischen Stoffen, wie Calciumhydroxid, Branntkalk, Calciumcarbonat, Soda, Natriumhydrogencarbonat, Dolomit und/oder Natriumhydroxid in fester oder gelöster oder suspendierter Form verwendet werden. Diese basischen Stoffe binden die sauren Bestandteile des Pyrolysegases, nämlich HCl, HF, SO_2 und HCN. Ihre Menge richtet sich nach dem Grad der erwünschten Abscheidung.

Das erfindungsgemäße Verfahren betrifft auch die Verwendung von Schwefelsäure, die mit dem metallischen

Quecksilber reagiert und ein festes Produkt liefert.

Entsprechendes gilt für Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff. Diese können als Gas oder wässrige Säure eingesetzt werden. Die Verwendung von Säuren mit Schwefel liegt im Rahmen der Erfindung.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem weiten Temperaturbereich eingesetzt werden. Der untere Temperaturbereich muß oberhalb des Taupunktes des Pyrolysegases liegen. Die obere Temperaturgrenze liegt bei 600°C und ist materialbedingt. Bevorzugte Temperaturbereiche liegen im Bereich von 200 bis 550°C, vorzugsweise 350 bis 550°C. Der Siedepunkt von Schwefel liegt bei 444,6°C, so daß im angegebenen Temperaturbereich Schwefel dampfförmig im Gasraum vorliegt.

Wichtig ist, daß aus Quecksilber und den zugesetzten Stoffen Quecksilberverbindungen entstehen, die bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen feste Reaktionsprodukte liefern, die an Feinstaubfiltern abscheidbar sind.

Die Menge der einzusetzenden Quecksilber-abscheidenden Stoffe beträgt das 1- bis 50-fache der stöchiometrisch erforderlichen Menge. Da das Quecksilber nur im µg- bis mg-Bereich vorliegt, sind die einzusetzenden Mengen nicht erheblich. So kann auch mit erheblichen Überschüssen gearbeitet werden.

Wird eine Entstaubung des Pyrolysegases vor der Zugabe der Quecksilber-bindenden Stoffe vorgenommen, dann eignen sich hierzu besonders Zyklone, bei entsprechender Temperatur auch Gewebefilter. Mit der ersten Entstaubung wird eine Entlastung des nachgeschalteten Feinstaubfilters erreicht. Da der hierbei abgeschiedene Staub quecksilberfrei ist, kann er ohne Probleme deponiert oder einer weiteren thermischen Behandlung zugeführt werden. Nach der Erstentstaubung werden erst die Reaktionen zwischen metallischem Quecksilber und den quecksilberbindenden Substanzen durchgeführt. Da hierbei Feinstaub entsteht, ist es erforderlich, ein möglichst wirksames Filter zur Abscheidung von Feinstäuben einzusetzen. Hierzu eignen sich besonders keramische Filter, die gegebenenfalls mit Stäuben vorbeschichtet werden. Die Filter haben den Feinstaub unter 10 µm abzuscheiden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung besteht aus einer Misch- und Reaktionsstrecke. Hier werden die Quecksilber-bindenden Stoffe eingebracht, durch entsprechende Einbauten mit dem Pyrolysegas vermischt und zur Reaktion gebracht.

Die gebildeten festen Quecksilberverbindungen, vornehmlich Quecksilbersulfid, werden nun zusammen mit anderen festen Quecksilberverbindungen und dem noch vorhandenen Feinstaub an einem Filter abgeschieden. Dieser Filterstaub ist quecksilberhaltig und wird zweckmäßigerweise deponiert oder unter Tage abgelagert. Durch die vorhergehende weitestgehende Entstaubung fallen nur geringe Mengen an Filterstaub an.

Das nunmehr von Quecksilberverbindungen gereinigte Pyrolysegas kann in den Kraftwerkskesseln verbrannt werden, ohne daß es zu erhöhten Quecksilberemissionen kommt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Reinigung von Gasen aus der Pyrolyse von organischen Abfällen, Hausmüll, Altreifen, Kunststoffen, Schredderabfällen, Altholz und ähnlichen Stoffen eingesetzt werden. Entsprechendes gilt für die erfindungsgemäße Vorrichtung.

Ausführungsbeispiel

Aus einer bei Hausmüll-Pyrolyseanlage kommt ein Pyrolysegas, das eine Temperatur von 500°C aufweist. 1 m³/h wird abgezweigt. Er wies einen Hg(0)-Gehalt von

800 µg/m³ auf. Diesem Gasstrom werden pro Stunde 50 mg mit Schwefel dotierte Aktivkohle zugesetzt. Der Schwefelgehalt betrug 10 Gew.-%. Die Staubabscheidung erfolgte an einem keramischem Heißfilter.

Der Hg-Gehalt konnte auf 10 µg/m³ vermindert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung von metallischem Quecksilber aus heißen Pyrolysegasen von Abfallstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Pyrolysevorrichtung kommenden Pyrolysegas Stoffe, die mit metallischen Quecksilber unter Bildung von festen Verbindungen reagieren, zugesetzt, mit diesem vermischt und die festen Reaktionsprodukte des Quecksilbers an Feinstaubfiltern abgeschieden werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Schwefel, Kombinationen von Schwefel mit anorganischen Trägern, Schwefel-abgebende Substanzen, mit Schwefel dotierte Aktivkohlen, Herdofenkokse, Zeolithe, Bentonite, Trasse, Ziegelmehl und/oder Aluminiumoxide oder Schwefel und Aktivkohle, Herdofenkoks und die anorganischen Träger getrennt eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Schwefel in feinpulvriger Form mit einer Korngröße von 90% <20 µm verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Kombination von Schwefel mit feinpulvrigen anorganischen Stoffen solche wie Traß, Traßkalke, Bentoniten, Bauxit, aktiviertes Aluminiumoxid, Kieselgel, Tonmehle, gebrannte Tone, Bleicherden, Gasbetonstaub, Blähton, Zemente, Calciumaluminate, Flugstaub, Natriumaluminate, Calciumsulfate und/oder Calciumsulfid und einem Gehalt an aufgesintertem und/oder aufgeschmolzenem Schwefel eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Kombinationen von Schwefel mit anorganischen Stoffen solche aus feinpulvrigen anorganischen Stoffen mit einer Korngröße von 1 bis 200 µm, vorzugsweise 1 bis 100 µm, insbesondere <50 µm eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Kombinationen von Schwefel mit anorganischen Stoffen solche mit einem Schwefelgehalt von 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Kombination von Schwefel mit anorganischen Stoffen solche eingesetzt werden, bei denen der Schwefel durch Erhitzen des Gemisches aus anorganischen Stoffen und Schwefel auf Temperaturen >119°C, vorzugsweise >119 bis 200°C, insbesondere 119 bis 160°C, bevorzugt 120 bis 130°C aufgetragen wurde.

8. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mit Schwefel dotierten Aktivkohlen, Herdofenkokse, Zeolithe, Bentonite, Trasse und/oder Aluminiumoxide einen Schwefelgehalt von 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, aufweisen.

9. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Schwefel abgebende Substanzen Natriumtetrasulfid und/oder Natriumthiosulfat eingesetzt werden.

10. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich basische Stoffe, wie Calciumhydroxid, Branntkalk, Calciumcar-

bonat, Soda, Natriumhydrogencarbonat, Dolomit und/oder Natriumhydroxid in das Pyrolysegas eingebracht werden.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Schwefelsäure, Fluorwasserstoff und/oder Chlorwasserstoff als Quecksilber-bindende Substanzen als Gas oder in wäßriger Lösung eingesetzt werden. 5

12. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung des metallischen Quecksilbers im Temperaturbereich oberhalb des Taupunktes des Pyrolysegases bis 600°C durchgeführt wird. 10

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung des metallischen Quecksilbers im Temperaturbereich von 200 bis 550°C, vorzugsweise 350 bis 550°C erfolgt. 15

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Entstaubungsvorrichtung für die bei der Reaktion von metallischem Quecksilber mit den oben aufgeführten Einsatzstoffen gebildeten festen Reaktionsprodukte ein Feinstaubfilter verwendet wird. 20

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Feinstaubfilter vor Beginn der Quecksilberabscheidung mit Feinstaub beaufschlagt wird. 25

16. Verfahren nach den vorhergehenden Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Zugabe der Quecksilber-bindenden Stoffe eine Vorentstaubung durchgeführt wird.

17. Vorrichtung zur Abscheidung von metallischem Quecksilber aus heißen Pyrolysegasen oberhalb 250°C, bestehend aus einer Misch- und Reaktionsstrecke für die Durchmischung und Reaktion des Quecksilbers mit den Quecksilber-bindenden Stoffen und einem Feinstaubfilter zur Abscheidung der festen Reaktionsprodukte des Quecksilbers. 30 35

18. Vorrichtung zur Abscheidung von metallischem Quecksilber aus heißen Pyrolysegasen unterhalb 250°C bestehend aus einer Misch- und Reaktionsstrecke für die Durchmischung und Reaktion des Quecksilbers mit den Quecksilber-bindenden Stoffen und einem Gewebefilter zur Abscheidung der festen Reaktionsprodukte des Quecksilbers. 40

19. Vorrichtung nach den Ansprüchen 17 und 18, gekennzeichnet durch eine der Misch- und Reaktionsstrecke vorgeschaltete Vorrichtung zur Vorentstaubung. 45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.